

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192407

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/658
C08F210/16

(21)Application number : 2000-001826

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.2000

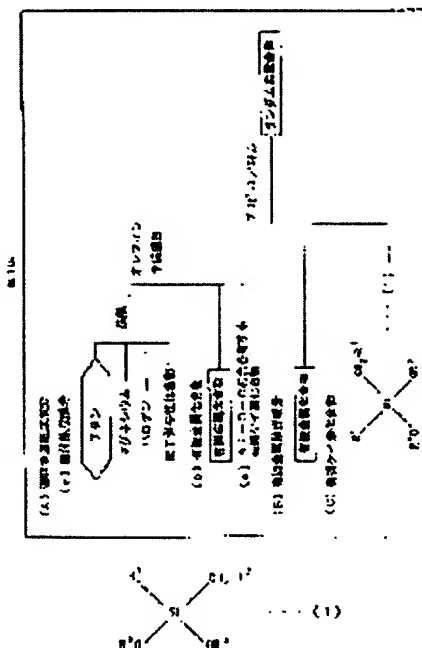
(72)Inventor : SADASHIMA TAKANORI
KATAYAMA KIYOKAZU
OBATA HIROSHI
OTA TAKESHI
FUNABASHI HIDEO

(54) METHOD OF PRODUCING PROPYLENE-ETHYLENE RANDOM COPOLYMER AND PROPYLENE-ETHYLENE RANDOM COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing propylene-ethylene random copolymer that can give film having reduced stickiness and excellent low-temperature heat-sealing properties and impact resistance.

SOLUTION: Propylene and ethylene are copolymerized in the presence of an olefin-polymerization catalyst that comprises (A) the preliminary polymerization catalyst that is prepared by allowing olefins to contact with each other in the presence of (a) the solid catalyst components including titanium, magnesium, halogen and an electron-donating compound, (b) an organometal compound and (c) an organosilicon compound bearing Si-O-C bond; (B) an organometallic compound; and (C) an organosilicon compound represented by the following general formula (1) (wherein R1 is a 3-12C alicyclic hydrocarbon group; R2 is a 3-20C branched hydrocarbon group; R3 is a 1-20C hydrocarbon group) other than (c).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192407

(P2001-192407A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 F 4/658
210/16

C 0 8 F 4/658
210/16

4 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-1826 (P2000-1826)

(22) 出願日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(72) 発明者 貞嶋 孝典

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 片山 清和

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 小幡 寛

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 太田 剛

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法及びプロピレン-エチレンランダム共重合体

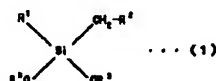
(57) 【要約】

【課題】 べたつきが少なく、低温ヒートシール性及び耐衝撃性に優れたフィルムを与えるプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) (a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と

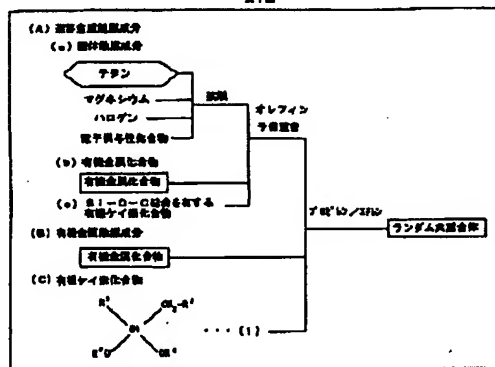
(b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させて得られる予備重合触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 下記一般式 (1) の有機ケイ素化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させる方法。

【化1】



(式中、R¹は炭素数3~12の脂環式炭化水素基、R²は炭素数3~20の分枝状炭化水素基、R³は炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

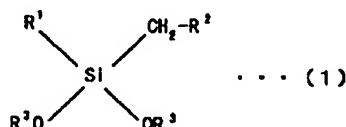
図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と (b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させて得られる予備重合触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させるプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数3~12の脂環式炭化水素基、 R^2 は炭素数3~20の分岐炭化水素基、 R^3 は炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

【請求項2】 R^1 がシクロヘキシル基またはシクロペンチル基である請求項1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項3】 一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物がシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランである請求項1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物がシクロペンチルイソブチルジメトキシシランである請求項1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項5】 昇温分別法による0℃可溶成分量Y、が5重量%以下であるプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【請求項6】 昇温分別法による0℃可溶成分量Y、(重量%)とエチレン含有量X(重量%)が下記の関係を満たす請求項5記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

$$Y_0 < 0.3734 \exp(0.3811X) + 116.0$$

【請求項7】 請求項1~4のいずれかに記載の製造方法により得られる請求項5または6記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法及びプロピレン-エチレンランダム共重合体に関し、詳しくはべたつきが少なく、低温ヒートシール性及び耐衝撃性にも優れるフィルムを与えるプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法及び該プロピレン-エチレンランダム共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からプロピレンとエチレンを共重合することにより得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、プロピレンの単独重合体と比べ耐衝撃性、透明性に優れ、更に、比較的低融点となるために低温ヒートシール性にも優れるなどの特長を有しており、各種フィルムとして包装材料の分野で幅広く利用されている。ところが、従来技術によるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、上記分野における品質面において十分満足すべきものとは言えず、いまだ用途によってはその使用が制限されるという欠点がある。例えば耐衝撃性、低温ヒートシール性をより向上させる手段として、一般にプロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量を高くする方法が知られている。しかしながら、エチレン含有量を高くすると、耐衝撃性、低温ヒートシール性が改良される反面、低分子量非晶成分の副生量が増加し、フィルムのべたつき性が増加し、フィルム同士が剥がれにくくなるブロッキング現象を引き起こすため商品価値を損ねるという欠点があった。

【0003】 一方、該ランダム共重合体の製造においても、プロピレンを媒体としたスラリー重合により製造する際には、低分子量非晶成分の副生量増加による共重合体粒子同士の付着等の問題に加え、重合系の粘度の増加により生産性が低下するばかりか、生産上の重大なトラブルとなる欠点があった。さらに、重合活性が低いと触媒残さが重合体中に多量に存在し、成形品の色調が黄色となる外観不良の問題が生じ特に多量の塩素原子が残存するとフィルムに成形する場合のロール汚れや目やに現象を生じフィルムの外観上の品質を損なうという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点からなされたものであり、べたつき成分が少なく、低温ヒートシール性及び耐衝撃性にも優れるフィルムを与えるプロピレン-エチレンランダム共重合体を効率よく製造する方法及び該プロピレン-エチレンランダム共重合体を提供することを目的とする。

【0005】

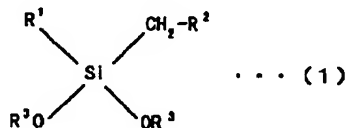
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と有機金属化合物とSi-O-C結合を持つ有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を予備重合させて得られる触媒成分と(B) 有機アルミニウム化合物及び(C) 特定の有機ケイ素化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させる製造方法により得られる共重合体がべたつき成分、すなわち低分子量非晶成分が少なく本目的を達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下のプロピレン-エチレン

ランダム共重合体の製造方法及び該プロピレン-エチレンランダム共重合体を提供するものである。

1. (A) (a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と (b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させて得られる予備重合触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させるプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【0006】

【化2】



(式中、R¹は炭素数3～12の脂環式炭化水素基、R²は炭素数3～20の分岐炭化水素基、R³は炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

2. R³がシクロヘキシル基またはシクロペンチル基である上記1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

3. 一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物がシクロヘキシルイソブチルジメチキシランである上記1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

4. 一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物がシクロペンチルイソブチルジメチキシランである上記1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

5. 昇温分別法による0℃可溶成分量Y₀が5重量%以下であるプロピレン-エチレンランダム共重合体。

6. 昇温分別法による0℃可溶成分量Y₀(重量%)とエチレン含有量X(重量%)が下記の関係を満たす上記5記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

$$Y_0 < 0.3734 \exp(0.3811X) + 11$$

6. 0

7. 上記1～4のいずれかに記載の製造方法により得られる上記5または6記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【I】プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法

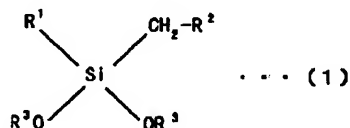
本発明は、(A) (a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と

(b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させ

て得られる予備重合触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させるプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法である。本発明に用いるオレフィン重合触媒は、(A) (a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と (b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させて得られる予備重合触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物からなる触媒である。

【0008】

【化3】



(式中、R¹は炭素数3～12の脂環式炭化水素基、R²は炭素数3～20の分岐炭化水素基、R³は炭素数1～20の炭化水素基を示す。)

以下、各触媒成分について説明する。

(A) 成分

(A) 成分は、後に詳しく述べる (a) 固体触媒成分と (b) 有機金属化合物と (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の存在下、オレフィン類を接触させて得られる予備重合触媒成分である。

(a) 固体触媒成分

固体触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する触媒成分である。具体的には、以下のチタン化合物、マグネシウム化合物、電子供与性化合物を接触させて得られる固体触媒成分が挙げられる。

(a-1) チタン化合物

チタン化合物としては、特に制限はないが、一般式

(2)



で表されるチタン化合物を好ましく用いることができる。

【0009】上記の一般式(2)において、X¹はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。R⁴は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよい。好ましくは炭素数1～10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましく、直鎖または分枝鎖のアルキル基が特に好ましい。-OR⁴が複数存在する場合に

はそれらは互いに同じでも異なってもよい。R⁴の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。pは0~4の整数を示す。

【0010】上記の一般式(2)で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、n-プロポキシチタントリクロリド、n-ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリブロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、ジ-n-プロポキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジブロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソプロポキシチタンクロリド、トリ-n-プロポキシチタンクロリド、トリ-n-ブトキシチタンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどを挙げることができる。これらの中で、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(a-2)マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては特に制限はないが、一般式(3)



で表されるマグネシウム化合物を好ましく用いることができる。上記の一般式(3)においてR¹およびR²は、それぞれ炭化水素基、OR³(R³は炭化水素基)またはハロゲン原子を示す。ここでR¹、R²及びR³の炭化水素基としては、炭素数1~12個のアルキル基、炭素数3~12個のシクロアルキル基、炭素数6~20個のアリール基、炭素数7~20個のアラルキル基等を、R¹およびR²のハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素を挙げることができる。また、R¹、R²及びR³は同一でも異なってもよい。

【0011】上記の一般式(3)で示されるマグネシウム化合物の具体例としてはジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチ

ルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム等のアルキルマグネシウムやアリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウムやアリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、t-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライドやアリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライドやアリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。

【0012】これらのマグネシウム化合物の中ではマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。特に好ましくは、アルコキシマグネシウムである。

【0013】上記のマグネシウム化合物は金属マグネシウム、またはマグネシウムを含有する化合物から調製することができる。一例としては、金属マグネシウムにハロゲンおよびアルコール類を接触させる方法が挙げられる。ここで、ハロゲンとしては、ヨウ素、塩素、臭素、フッ素が挙げられる。これらの中ではヨウ素が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。

【0014】また、他の一例として、Mg(OR⁴)₂で表されるマグネシウムアルコキシ化合物(式中、R⁴は炭素数1~20個の炭化水素基を示す。)にハロゲン化合物を接触させる方法が挙げられる。

【0015】上記のハロゲン化物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では四塩化ケイ素が好ましい。上記のR⁴としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール

基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1~10個のアラルキル基が好ましい。

【0016】さらに、マグネシウム化合物は、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の担体に担持されても良い。以上のマグネシウム化合物は単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。また、ヨウ素などのハロゲン、珪素、アルミニウム等の他の元素を含有しても良く、アルコール、エーテル、エステル類などの電子供与体を含有しても良い。

(a-3) 電子供与性化合物

電子供与性化合物（固体触媒成分調製において用いられる電子供与性化合物を内部ドナーとも言う）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与性化合物や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。これらの中では、多価カルボン酸のエステル類が好ましく、さらに好ましくは、芳香族多価カルボン酸のエステル類である。特に芳香族ジカルボン酸のエステル類が好ましい。また、エステル部の有機基が直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素が好ましい。

【0017】具体的には、フタル酸、ナフタレン-1,2-ジカルボン酸、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2,3-ジカルボン酸、インダン-4,5-ジカルボン酸、インダン-5,6-ジカルボン酸等のジカルボン酸のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル等のジアルキルエステルが挙げられる。これらの中では、フタル酸ジエステル類が好ましく、また、エステル部の有機基の炭素数が4個以上の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素が好ましい。

【0018】これらの具体例としては、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。なかでも、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチルが特に好ましい。また、これらの化合物はそれぞれ単独で

用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】上記の各成分を接触させる方法としては特に制限はなく公知の方法で接触させればよい。例えば、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等に記載の方法が挙げられる。具体的には、(1) マグネシウム化合物またはマグネシウム化合物と電子供与性化合物との錯化合物を、電子供与性化合物および所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕して、チタン化合物と反応させる方法、

(2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与性化合物の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3) 前記(1)または(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4) 前記(1)または(2)で得られたものに、さらに、電子供与性化合物およびチタン化合物を反応させる方法、(5) マグネシウム化合物またはマグネシウム化合物と電子供与性化合物との錯化合物を、電子供与性化合物、チタン化合物および所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下で粉砕したのち、必要に応じてハロゲンまたはハロゲン化合物で処理する方法などが挙げられる。

【0020】さらには、これらの方法以外に、特開昭56-186205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報等に記載の方法によっても、前記(A)の固体触媒成分を調製することができる。

【0021】また、固体触媒成分は担体に担持したものであってもよい。具体的には、周期律表ⅠⅠ~ⅠⅤ族に属する元素の酸化物、例えば酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどの酸化物または周期律表ⅠⅠ~ⅠⅤ族に属する元素の酸化物が少なくとも1種含まれる複合酸化物、例えばシリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持させて得られる固形物と電子供与体とチタン化合物とを、溶媒中で、0~200℃、好ましくは10~150℃の範囲の温度にて2分~24時間接触させることにより、担体に担持された固体触媒成分を調製することができる。

【0022】上記のチタン化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.5~100モル、好ましくは、1~50モルの範囲にするとよい。また、上記の電子供与体の使用量は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.01~10モル、好ましくは、0.05~0.15モルの範囲にするとよい。さらに、ハロゲン化合物として四塩化ケイ素を添加してもよい。

【0023】この接触温度は、通常、-20~200℃、好ましくは、20~150℃の範囲にするとよく、

接触時間は、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間の範囲にするとよい。

【0024】この接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0025】また、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させるとよい。以上の接触により得られる固体触媒成分は、炭化水素などの不活性溶媒で洗浄してもよい。この不活性溶媒としては、上記のものが挙げられる。また、この固体触媒成分は、乾燥状態で保存することもできし、また炭化水素などの不活性溶媒中でも保存することができる。

(b) 有機金属化合物

有機金属化合物としては特に制限はなく、例えば有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物等が挙げられる。なかでも、有機アルミニウム化合物が好ましい。有機アルミニウム化合物としてはアルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を含有するもの、アルミノキサンおよびそれらの混合物を好ましく用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせるとよい。

【0026】(c)成分は、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物である。Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、特に制限はないが、以下の化合物が挙げられる。即ち、後に述べる一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物群、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルエチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロ

ペンチルターシャリブチルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジターシャリブチルジメトキシシランが挙げられる。Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物群およびジシクロペンチルジメトキシシランが好ましい。なかでもシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルイソブチルジメトキシシランおよびジシクロペンチルジメトキシシランが特に好ましい。

【0027】これらの有機ケイ素化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせるとよい。以上の(a)、(b)、(c)の存在下、オレフィン類を接触させることにより(A)成分が得られる。オレフィン類としては、特に制限はないが、一般式(4)

で表される α -オレフィンが好ましい。

【0028】上記の一般式(4)において、 R^* は水素原子または炭化水素基であって、炭化水素基は飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせるとよい。予備重合(シールとも言う)は、前記(a)、(b)、(c)の存在下、オレフィン類を通常1～100℃の範囲の温度において、常圧～5MPa(Gauge)の圧力で重合させればよい。重合時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間である。予備重合量は、固体触媒成分に対して通常、0.1～1000重量%、好ましくは1.0～500重量%重合させればよい。

(B)成分

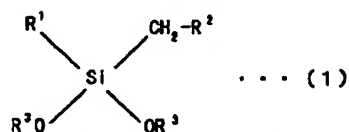
(B)成分の有機金属化合物は、前記の(2)で述べた有機金属化合物である。

(C)成分

(C)成分(外部ドナーとも言う)は、下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物である。

【0029】

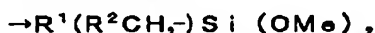
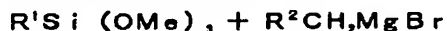
【化4】



(式中、 R^1 は炭素数3～12の脂環式炭化水素基、 R^2 は炭素数3～20の分枝状炭化水素基、 R^3 は炭素数1～20の直鎖状炭化水素基を示す。)

具体的には、 R^1 としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等の炭素数3～12脂環式炭化水素が挙げられ、特にシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。 R^2 としてはイソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基等の炭素数3～20の分岐炭化水素基が挙げられ、特にイソプロピル基が好ましい。 R^3 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。

【0030】前記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物としては具体的に、シクロプロピルイソブチルジメトキシシラン、シクロプロピルイソペンチルジメトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロプロピルネオペンチルジメトキシシラン、シクロプロピル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、シクロブチルイソブチルジメトキシシラン、シクロブチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロブチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロブチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロブチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロペンチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロペンチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラ *



この合成経路において、原料化合物 $R^1Si(OMe)_2$ は有機ケイ素化合物から公知のアルキル化、アルコキシ化反応等により得ることができる。更に、 $R^1Si(OMe)_2$ に対して、公知のグリニャール反応により、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を得ることができる。

【0033】本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法は、前記のオレフィン重合触媒の存在下、プロピレンとエチレンを共重合させる方法である。触媒の成分の使用量については、特に制限はないが、

(A)成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.0005～1ミリの範囲になるような量が用いられ、(B)成分の有機金属化合物は、金属/チタン原子比が通常1～1000、好ましくは10～500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性

*ン、シクロヘキシルイソペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルネオペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、シクロヘプチルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘプチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロヘプチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロヘプチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロヘプチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、シクロオクチルイソブチルジメトキシシラン、シクロオクチルイソペンチルジメトキシシラン、シクロオクチル-2-メチルブチルジメトキシシラン、シクロオクチルネオペンチルジメトキシシラン、シクロオクチル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、1-ノルボルニルイソブチルジメトキシシラン、1-ノルボルニルイソペンチルジメトキシシラン、1-ノルボルニル-2-メチルブチルジメトキシシラン、1-ノルボルニルネオペンチルジメトキシシラン、1-ノルボルニル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルイソブチルジメトキシシラン、2-ノルボルニルイソペンチルジメトキシシラン、2-ノルボルニル-2-メチルブチルジメトキシシラン、2-ノルボルニルネオペンチルジメトキシシラン、2-ノルボルニル-2-メチルヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。好ましくは、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシランが挙げられる。

【0031】(C)成分の有機ケイ素化合物は、任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路(R^1 がメチル基の場合)は、下記のとおりである。

【0032】

【化5】

が不十分となることがある。また、(C)成分の有機ケイ素化合物は、(C)有機ケイ素化合物/(B)有機金属化合物モル比が、通常0.02～2.0、好ましくは0.05～1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性が得られないことがある。

【0034】本発明においては、プロピレンとエチレン以外に必要に応じて少量の α -オレフィンを用いてもよい。 α -オレフィンとしては前記 α -オレフィンが挙げられる。さらに、ブタジエンなどのジエン類、その他各種のオレフィン類も必要に応じて用いることができる。

【0035】本発明のオレフィン重合体の製造方法における重合形式については特に制限はない。さらに、重合方式としては回分式重合や連続重合のどちらであってもよく、また異なる条件での2段階重合や多段階重合も適用可能である。

【0036】重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8MPa (Gauge)、好ましくは0.2～5MPa (Gauge)、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、30～100℃の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のプロピレンとエチレンの割合や重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～10時間程度である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、エチレン分圧は共重合体中のエチレン単位含有量が所望の値になるように、エチレン供給量によって調製する。

【0037】また、本発明における触媒成分としては、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにオレフィン類を導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、プロピレンとエチレンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

【0038】本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるプロピレンとエチレンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

【11】プロピレン-エチレンランダム共重合体

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体は、昇温分別法による0℃可溶成分量Y₀が5重量%以下であり、べたつきが少ない。5重量%を超えるとべたつきが発生し好ましくない。さらに好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3重量%以下、最も好ましくは2重量%以下である。また、本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体はエチレン単位含有量が同じ場合には従来のものよりY₀が8割以上少ないのでよりべたつきが少ない。なお、エチレン単位含有量については特に制限はないが、通常15重量%以下、好ましくは12重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、最も好ましくは7重量%以下である。15重量%を超えるとべたつきが増えることがある。本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体としては、昇温分別法による0℃可溶成分量Y₀ (重量%)とエチレン含有量X (重量%)が下記

Y₀ < 0.3734 exp (0.3811X) + 11

6.0

また、本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体としては、JIS K7210に準拠し、230℃、2.16kgf (21.2N) にて測定したメルトフローレート (MFR) が通常0.01～1000 (g/10min)、好ましくは0.1～500である。0.01～1000 (g/10min) を外れると成形性が低下したり、フィルムの強度が低下したりすることがある。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したMw/Mnが通常3.5～5.0、好ましくは3.5～4.5である。3.5～5.0を外れるとべたつきが発生することがある。

【0039】本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体としては、昇温分別法によるピーク温度T_p (℃)とエチレン含有量X (重量%)が下記の関係を満たすものがべたつきが少なく好ましい。

【0040】

T_p < -2.5X + 113.4 (0 < X ≤ 12)

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体としては前記の製造方法により得られる共重合体が特に好ましい。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら制限されるものではない。最初に、本発明における物性の評価方法について説明する。

(1) メルトフローレート (MFR) の測定

JIS K 7210に準拠し、230℃、2.16kgf (21.2N) にて測定した。

(2) [η] の測定

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において測定した。

(3) 昇温分別法における0℃可溶成分量および溶出曲線ピーク温度

重合により得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体について、昇温遊離分離法により求める。試料調製は、常温でo-ジクロロベンゼン10ml中にポリマー75mgを秤量し、135～150℃で1hr攪拌し溶解させる。カラム内に試料溶液を135℃の条件下で0.5ml注入後、10℃/hrで0℃まで徐冷してポリマーを充填剤表面に結晶化させる。その際結晶化せずに残ったポリマーの量を0℃可溶分量とした。溶出曲線は冷却後、o-ジクロロベンゼンを2ml/minにて流通させながらカラム温度を40℃/hrで昇温させ、随時溶出されるポリマー濃度を赤外検出器にて連続的に測定することによって求める。得られた溶出曲線において、ピーク位置の温度をピーク温度とした。なお、カラムは4.6mmφ×150mm、充填剤はクロモソルブPを使用し、溶出曲線の調整は標準試料として直鎖状PE (SRM1475)を用い、上記条件で溶出させた際

にピーク温度が100℃(±0.5)となるように調整した。検出には波長3.41μmを用いた。

(3) ¹³C-NMRによるエチレン含有量の測定
エチレン単位含有量は、下記の方法により求める。すなわち、試料について下記に示す¹³C-NMRの測定を行い、そのスペクトルにおける35~21ppm〔テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、エチレン(E)、プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算する。

〔0042〕

$$f_{eee} = (K(T\delta\delta)/T) \times 100$$

$$f_{ppe} = (K(T\beta\delta)/T) \times 100$$

$$f_{eee} = (K(S\gamma\delta)/4T + K(S\delta\delta)/2T) \times 100$$

$$f_{ppp} = (K(T\beta\beta)/T) \times 100$$

$$f_{eee} = (K(S\beta\gamma)/T) \times 100$$

$$f_{eee} = (K(S\beta\beta)/T) \times 100$$

ただし、 $T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta)$

装置： 日本電子(株)製JNM-EX400

パルス幅： 9μs (45°)

パルス繰り返し時間：4秒

スペクトル幅：20000Hz

測定温度：130℃

積算回数：1000~10000回

〔実施例1〕

(固体触媒成分の調製) 窒素で置換した内容積5リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエチルマグネシウム16gを投入する。更に脱水処理したオクタンを80ミリリットル加えた。40℃に加熱し、四塩化珪素2.4ミリリットルを加え、20分間攪拌し、フタル酸ジ-n-ブチル(DNBP)を3.4ミリリットル加えた。溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリットル滴下した。内温を125℃として2時間接触させた。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を7回繰り返した。更に四塩化チタンを122ミリリットル加え、内温を125℃とし、2時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンによる洗浄を6回繰り返し固体触媒成分を得た。

(予備重合) 窒素で置換した内容積0.5リットルの攪拌機付三つ口フラスコに固体触媒成分を6.0g投入する。更に脱水処理したヘプタンを47ミリリットル加えた。トリエチルアルミニウム1.8ミリリットルとシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(Cy i Bu Si) 0.9ミリリットル加えた。内温を50℃とし、これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分は脱水ヘプタンを用いて充分洗浄

* δ / 4 + K (S $\delta\delta$) / 2 + K (T $\beta\beta$) + K (S $\beta\delta$) + K (S $\beta\beta$) を示す。又、ここで例えば、 f_{eee} はEPE triad連鎖分率(モル%)を、K (T $\delta\delta$) はT $\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

〔0043〕次に、エチレン単位含有量(重量%)は上記triad連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\text{エチレン単位含有量(重量\%)} = 28 \{ 3f_{eee} + 2(f_{pee} + f_{eee}) + f_{ppe} + f_{eee} \} \times 100 / \{ 28 \{ 3f_{eee} + 2(f_{pee} + f_{eee}) + f_{ppe} + f_{eee} \} + 42 \{ 3f_{ppp} + 2(f_{ppe} + f_{eee}) + f_{eee} + f_{eee} \} \}$$

<¹³C-NMR測定> NMR試料管に試料220mgを採取し、これに1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10) 3ミリリットルを加えたのち、キャップをして130℃で均一に溶解後、¹³C-NMRの測定を次に示す測定条件にて行う。

を行い触媒Aを得た。

(重合方法) 内容積1リットルの攪拌器付きステンレス製オートクレーブを充分乾燥し、窒素置換の後、内部に脱水処理したヘプタン380mlを加え、攪拌しながら80℃に昇温した。プロピレン、エチレン、水素を流量比(1/min)で9.90:0.10:0.814になるように調整して系内に導入しながら、同時に系外に排出し系内の圧力が0.4MPaに保たれるようにした。触媒供給管を充分窒素置換した後、脱水処理したヘプタン20ml、トリエチルアルミニウム0.6mmol、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(Cy i Bu Si) 0.075mmol、上記の予備重合触媒成分をTi原子当たりとして0.0015mmolになるように加え、窒素で系内に圧入した。温度80℃、系内の圧力を0.4MPaに保ちながら1時間重合した。メタノールで反応を停止後、内容物をメタノール中に取り出し、真空乾燥し、プロピレン-エチレンランダム共重合体を得た。得られた結果を重合条件と共に表1に示す。

〔実施例2〕プロピレン流量を9.83(1/min)、エチレン流量を0.17(1/min)、水素流量を0.72(1/min)に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を重合条件と共に表1に示す。

〔実施例3〕プロピレン流量を9.69(1/min)、エチレン流量を0.31(1/min)、水素流量を0.81(1/min)に変えたこと以外は実施例

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

1と同様に行った。得られた結果を重合条件と共に表1に示す。

〔比較例1〕予備重合時および重合時に用いるドナー化合物をシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(Cy i Bu Si)からシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMDMS)に変えたこと、及びプロピレン流量を9.89(l/min)、エチレン流量を0.11(l/min)、水素流量を0.09(l/min)にそれぞれ変えたこと以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を重合条件と共に表1に示す。

〔比較例2〕予備重合時に用いるドナー化合物をシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(Cy i Bu S

* i) からシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMDMS)に変えたこと及び重合時に用いるドナー化合物をシクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン(Cy i Bu Si)からシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMDMS)に変えたこと、さらにプロピレン流量を9.78(l/min)、エチレン流量を0.22(l/min)、水素流量を0.09(l/min)にそれぞれ変えたこと以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を重合条件と共に表1に示す。

10 【0044】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
固体触媒成分	内部ドナー	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP
	シール時の有機ケイ素化合物	Cy i Bu Si	Cy i Bu Si	Cy i Bu Si	CHMDMS	CHMDMS
予備重合	重合時間 分	60	60	60	60	60
	重合温度 °C	80	80	80	80	80
	プロピレン流量 l/min	9.9	9.83	9.69	9.89	9.78
	エチレン流量 l/min	0.1	0.17	0.31	0.11	0.22
	水素流量 l/min	0.814	0.72	0.81	0.09	0.09
	全圧 MPa	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	触媒(Ti) mmol	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	トリエチルアルミニウム mmol	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	重合時の有機ケイ素化合物 種類	Cy i Bu Si	Cy i Bu Si	Cy i Bu Si	CHMDMS	CHMDMS
	mmol	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
重合結果	活性 kg/g-Ti	680	1050	1660	870	900
	エチレン含有量 重量%	1.1	2.3	4.1	2.3	4.3
	[η] dl/g	1.68	1.71	1.61	1.69	1.76
	0°C可溶部重量% wt%	0.64	0.86	1.35	5.79	8.91
	計算値1	4.5	4.9	5.8	4.9	5.9
	ピーク2温度T _c °C	108.47	102.56	90.78	106.75	101.78
	計算値2	110.9	107.65	103.15	107.65	102.65

$$\text{計算値1} = 0.3734 \exp(0.3811X) + 116.0$$

$$\text{計算値2} = -2.5X + 113.4$$

DNBP: フタル酸ジ-n-ブチル

Cy i Bu Si: シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン

【0045】

〔発明の効果〕本発明によれば、べたつきが少なく、低温ヒートシール性及び耐衝撃性に優れたフィルムを与え

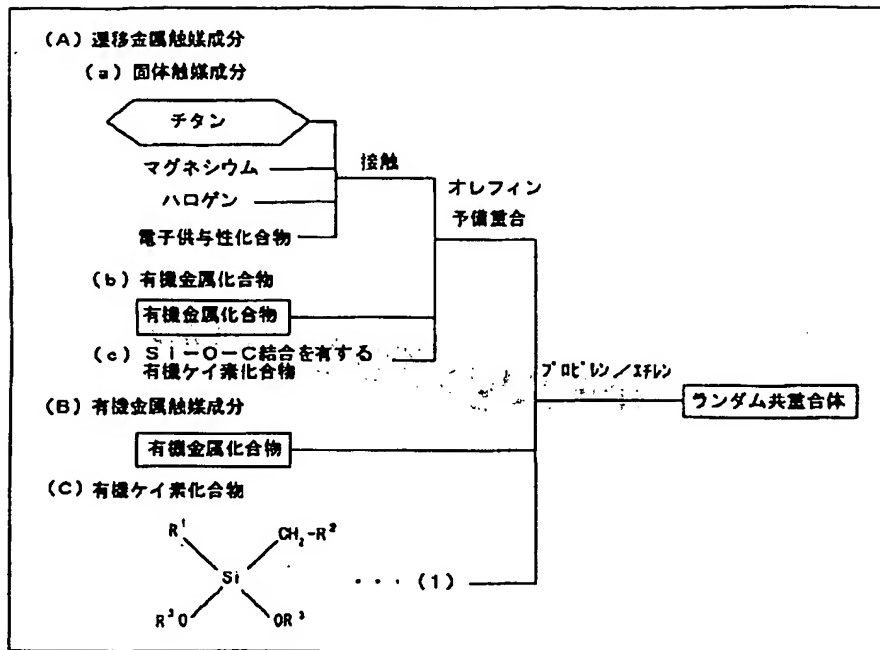
るプロピレン-エチレンランダム共重合体を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合における一様性を示す図である。

【図1】

第1図



フロントページの続き

(72)発明者 船橋 英雄
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC06A AC07A
BA02B BA03A BB01A BB01B
BC04A BC05A BC06A BC07A
BC15A BC15B BC16A BC16B
BC17A BC17B BC18A BC18B
BC19A BC19B BC24A BC24B
BC25A BC25B BC33B BC34A
BC34B CA13A CA14A CA20A
CB22A CB23A CB25A CB27A
CB52A CB53A CB54A CB62A
CB68A CB79A DA01 DA02
DA03 DA04 DA05 DA06 DA09
EB02 EB04 EC03 FA02 GA21
4J100 AA02Q AA03P CA04 FA09

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)